

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPOU / 31

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



EPO - Munich
 32

25. Feb. 2000

RECEIVED 27 MARS 2000

Bescheinigung

Die Anmelderin Universität Twente Fakultät Chemische Technologie Arbeits-
 gruppe Membrantechnologie in Enschede/Niederlande hat eine Patentanmeldung
 unter der Bezeichnung

"Membran und deren Verwendung"

am 24. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
 lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
 B 01 D und A 61 M der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 27. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

W. Weber

Aktenzeichen: 199 07 824.6

1.1.100

Dr. Dieter Weber *Dipl.-Chem.*

Klaus Seiffert *Dipl.-Phys.*

Dr. Winfried Lieke *Dipl.-Phys.*

Patentanwälte

Weber, Seiffert, Lieke · Patentanwälte · Postfach 6145 · 65051 Wiesbaden

Deutsches Patent- und Markenamt
Postfach

80297 München

Gustav-Freytag-Straße 25
65189 Wiesbaden
Postfach 6145 · 65051 Wiesbaden
Telefon 06 11/37 27 20 und 37 25 80
Telefax 06 11/37 21 11
E-mail: WSL-Patent@t-online.de

Datum: 22. Februar 1999
anm\twente98.002/We/Wh

Universität Twente, Fakultät Chemische Technologie,
Arbeitsgruppe Membrantechnologie, NL-7500 AH Enschede

Membran und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Membranen, insbesondere offenporige Membranen, die für Gastrennungen, Ultrafiltrationen oder insbesondere für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie verwendet werden können.

Aus der DE-A-19 520 188 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen bekannt, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird, wobei das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird und wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet. Die mit diesem Verfahren erzielte Offenporigkeit und Porengröße ergeben keine befriedigenden Trennergebnisse, da die prozentuale Offenporigkeit zu gering ist und die Poren zu groß sind. Die Porengröße bestimmt die Trennwirkung und der Grad der Offenporigkeit die Membraneffizienz.

Die WO 91/08 243 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung offenzelliger Polyurethanschaumstoffe durch Vermischen eines Diisocyanates, eines Wasserstoffdonors, wenigstens eines

Postgiro: Frankfurt/M 6763-602
Bank: Dresdner Bank AG, Wiesbaden
Konto 27680700 (BLZ 51080060)

oberflächenaktiven Stoffes, wenigstens eines Katalysators und eines Blähmittels, welches zweckmäßig Kohlendioxid ist, Unterdrucksetzen des Gemisches in der Mischzone, um das Blähmittel in flüssigem Zustand bei Umgebungstemperatur zu halten, Ausstoßen des Gemisches in eine Umgebung von Atmosphärendruck unter augenblicklichem Verdampfen des Blähmittels und Härtung des resultierenden Schaumstoffes bei Umgebungstemperatur. Für dieses Verfahren gelten die gleichen Nachteile wie für das oben geschilderte.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand nun darin, offenporige Membranen, insbesondere Flächen- oder Hohlfasermembranen zu erhalten, die einen möglichst hohen Grad an Offenporigkeit sowie möglichst kleine und gleichmäßige Größen der offenen Poren haben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer Membran gelöst, die herstellbar ist, indem man ein Polymer oder eine Polymermischung in die gewünschte Form bringt, das Polymer oder die Polymermischung bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert. Erfindungsgemäß ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,0 Gew.% eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt. Dieses ist eine Flüssigkeit oder ein Gas, bevorzugt eine organische Flüssigkeit. Das Polymer lösende Flüssigkeiten sind bevorzugt.

Bisher war es üblich, Schaumstoffe mit der genannten Verfahrenstypen unter Verwendung lösemittelfreier Polymer durchzuführen. Es war überraschend, daß durch die Anwesenheit einer kleinen Menge eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids, das hier im folgenden auch als Lösemittel bezeichnet wird, die Porenstruktur im Sinne der Aufgabenstellung verbessert wird, d. h. ein hoher Offenporigkeitsgrad sowie gleichmäßige kleine Porengrößen erzielt werden.

Bei der Beurteilung von Offenporigkeit kann auf folgende Weise vorgegangen werden:

a) Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen:

Hierbei wird die Probe in flüssigem Stickstoff gebrochen und die Bruchkante analysiert. Zeigen die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen Öffnungen oder Durchbrüche in den Zellwänden, so zeigt diese eine Offenporigkeit an.

b) Mit Hilfe von Durchflußmessungen:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßeinrichtung fixiert, wobei die Enden der Membran jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Die Probe wird in ein Harz eingebettet, so daß die Oberflächen und Seitenflächen vollständig abgedeckt sind. Ein offenes Ende wird mit einem Gas oder einer Flüssigkeit beaufschlagt, welches sich unter Druck befinden kann. Durch Messung des Volumenstromes an Gas oder Flüssigkeit kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Die Offenporigkeit zeichnet sich durch einen signifikant höheren Fluß im Vergleich zu geschlossenporigen Proben aus.

c) Durch Messen der kapillaren Steighöhe:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßaufstellung fixiert, wobei die Enden der Polymerprobe jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Das Ende der fixierten Probe taucht ca. 2 bis 3 mm in eine Flüssigkeit oder Lösung ein. Nach entsprechender Zeit wird die Steighöhe des Flüssigkeitsspiegels in der Membran gemessen. Anhand von Gewichtsveränderungen sowie Steighöhe kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Geschlossenporige Proben nehmen keine Flüssigkeit auf, und eine Steighöhe kann nicht gemessen werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen offenporigen Membranen kommen drei Verfahrenstypen in Betracht, die als solche an sich bekannt sind. Die erste Verfahrenstyp ist das sogenannte Druckzellenverfahren, bei dem das Polymer oder die Polymermischung zunächst in die gewünschte Form gebracht und sodann bei Überatmosphärendruck und einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit einem Gas beladen wird. Sodann wird die Temperatur über die Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erhöht, wie durch Eintauchen in ein Heizbad, und dabei das Gas aus dem Formling ausgetrieben, wobei sich die erwünschte Offenporigkeit ergibt.

Die zweite Verfahrenstyp ist das sogenannte Autoklavenverfahren, bei dem die Beladung des Polymers oder der Polymermischung mit dem Gas bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erfolgt und das Schäumen durch spontanes Aufheben des Druckes eingeleitet wird. Im Gegensatz zu dem Druckzellenverfahren, bei dem das mit Gas beladene Polymer gewöhnlich in ein Heizbad geführt wird, um die

Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erreichen, ist bei dem Autoklavenverfahren ein solches Aufheizen nicht erforderlich, da sich das Polymer bereits beim Beladen mit dem Gas auf der erforderlichen Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur befindet.

Die dritte Verfahrenstypen ist das sogenannte Extrusionsverfahren, bei dem man in einem formgebenden Extrusionswerkzeug eine Schmelze des Polymers oder des Polymergemisches mit dem Gas belädt. Beim Austreten aus dem Extrusionswerkzeug und dem dabei herbeigeführten Druckabfall kommt es zum Schäumen.

Bevorzugt ist derzeit das Druckzellenverfahren.

Die das Polymer lösende oder quellende Flüssigkeit kann in das lösemittelfreie Polymer oder Polymergemisch durch Infiltrieren eingeführt werden. Das Infiltrieren kann folgendermaßen vorgenommen werden. Das lösungsmittelfreie Polymer (Restlösemittelanteil $< 0,01\%$) wird in einem Durchströmreaktor mit einem Gasstrom, welcher mit Lösemittel angereichert ist, behandelt. Hierbei erhöht sich die Lösemittelkonzentration im Polymer. Mit Hilfe von Temperatur, Gasstrom, Verweilzeit, Lösemittelkonzentration im Gasstrom können unterschiedliche Lösemittelkonzentrationen im Polymer eingestellt werden. Auch ist eine Behandlung denkbar, bei der sich das Polymer in einem mit Lösemittel gesättigten Dampfraum befindet. Bevorzugt, da verfahrenstechnisch einfacher, ist jedoch, bei der Herstellung des Polymers oder Polymergemisches die lösende oder quellende Flüssigkeit als Restlösemittel in dem Polymer zu belassen. Gegebenenfalls können auch beide Verfahrensarten gemeinsam angewendet werden, beispielsweise wenn bei der Polymerherstellung zu wenig Restlösemittel in dem Polymer oder der Polymermischung verblieben ist, so daß eine Ergänzung durch Infiltration folgen muß.

Der für das erwünschte Ergebnis zweckmäßige Gehalt der das Polymer lösenden oder quellenden Flüssigkeit hängt von den jeweils verwendeten Polymeren und Lösemitteln ab. Aufgrund der obigen Angaben ist es aber für den Fachmann ein Leichtes, anhand weniger Routineversuche zu ermitteln, welcher Lösemittelgehalt bei einem bestimmten Polymer und einem bestimmten Lösemittel sowie bei festliegenden Verfahrensparametern, wie Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und Schäumtemperatur, optimal ist.

Ungeachtet der Verfahrenstypen können unterschiedliche Beladungsgase, wie Luft, Edelgase, Stickstoff, Tetrafluorethylen, Fluoroform, Hexafluorethan oder Gemische hiervon, benutzt werden, wie aus dem Stand der Technik bekannt ist. Bevorzugt wird jedoch Kohlendioxid als Beladungsgas verwendet. Günstigerweise geht man so vor, daß das Polymer oder die Polymermischung unter Druck mit dem Beladungsgas gesättigt wird.

Die beim Schäumen erhaltene Porenstruktur muß unter Abkühlen des Polymerformlings stabilisiert werden. Um nachträgliche Veränderungen der Porenstruktur während des Abkühlens zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den Polymerformling nach dem Schäumen durch Abschrecken, vorzugsweise auf eine Temperatur unterhalb der Gasübergangstemperatur des Polymers, zu stabilisieren.

Die Schäumtemperatur hängt von den speziell verwendeten Polymeren ab. Üblicherweise liegt die Schäumtemperatur im Bereich von 100 bis 200 °C, doch ist der Erfindungsgegenstand nicht auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Auch die das Polymer lösenden oder quellenden, vorzugsweise organischen Flüssigkeiten, die im vorliegenden Verfahren eingesetzt werden, hängen von den verwendeten Polymeren und deren Löslichkeit ab. Zweckmäßige Beispiele dieser organischen Flüssigkeiten sind Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlorethan und 1-Methyl-2-pyrrolidon.

Als Polymere im vorliegenden Verfahren kommen amorphe Kunststoffe, teilkristalline Kunststoffe, flüssigkristalline Kunststoffe, Duroplaste, gummielastische Kunststoffe oder Mischungen hiervon in Betracht. Zweckmäßige Beispiele der Polymere sind Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyamide, Polycarbonate, Cellulose und Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether.

Wie eingangs erwähnt, ist es besonders zweckmäßig, die erfindungsgemäßen Membranen in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran herzustellen. Solche Membranen können für Gastrennungen, zweckmäßig aber für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder auch für nichtmedizinische Zwecke, wie als Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran, benutzt werden. Je nach dem Verwendungszweck können die Membranen symmetrisch oder asymmetrisch sein, wobei asymmetrisch bedeutet, daß sie im Anschluß an eine der beiden Oberflächen größere Porengrößen als im Anschluß an die andere Oberfläche haben oder auf einer der Oberflächen sogar geschlossene Poren oder eine geschlossene Haut haben können.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Die folgenden Beispiele wurden durchwegs in der nachfolgend beschriebenen Weise durchgeführt, wobei lediglich die Polymere, Lösemittel und Schäumtemperaturen verändert wurden.

Das angegebene Polymer wurde in einer Menge von 20 Gew.% in dem nachfolgend angegebenen Lösemittel aufgelöst. Diese Lösung wurde mit einem Streichmesser in einer Dicke von 0,50 mm auf eine Glasplatte aufgestrichen. In einem Stickstoffgasstrom wurde der

Polymerfilm getrocknet. Zur Einstellung der Restlösemittelkonzentration wurde sodann zusätzlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Restlösemittelkonzentration wurde variiert.

Der so erhaltene restlösemittelhaltige Polymerfilm wurde bei 50 bar und ca. 20 bis 25 °C mit Kohlendioxid während 2 h in einer Druckzelle gesättigt. Nach Ablassen des Druckes und Öffnen der Druckzelle wurde der Polymerfilm 10 bis 60 sec in ein Heizbad mit der nachfolgend angegebenen Schäumtemperatur eingetaucht. Nach dem Schäumen wurde der Polymerfilm in einer Mischung von Ethanol und Wasser auf ca. 20 °C abgeschreckt.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polysulfon (Udel P-3500, Amoko) mit Lösemittelrestkonzentrationen an Tetrahydrofuran verwendet. Dabei wurde eine Schäumtemperatur von 165 °C angewendet. Bei einem Restlösemittelgehalt (Tetrahydrofuran) von 1,23 Gew.%, 0,94 Gew.%, 0,68 Gew.%, 0,38 Gew.%, 0,33 Gew.%, 0,24 Gew.%, 0,10 Gew.% und 0,07 Gew.% wurden jeweils offenzellige Membranen erhalten. Wenn der Restlösemittelgehalt auf 0,01 % abgesenkt wurde, wurden stattdessen geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan wiederholt. Bei einem Restlösemittelgehalt von 3,4 Gew.% und einer Schäumtemperatur von 165 °C wurde eine offenzellige Membran erhalten. Bei 8,0 Gew.% Restlösemittelgehalt dagegen wurden nur geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 3

Anstelle von Polysulfon wurde in diesem Beispiel ein Polyethersulfon (5200-P, ICI) als Polymer verwendet. Als organische Flüssigkeit oder Lösemittel wurde 1-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt. Die Schäumtemperatur lag bei 185 °C. Bei einem Restlösemittelgehalt von 4,39 Gew.%, 4,3 Gew.%, 3,54 Gew.%, 3,47 Gew.% und 2,48 Gew.% wurden offenzellige Membranen

erhalten. Bei einem Restlösemittelgehalt von 5,66 Gew.% dagegen waren die Membranen geschlossenzellig.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polycarbonat (BPZ-PC S 24/4, Bayer) in Verbindung mit Tetrahydrofuran als Lösemittel und einer Schäumtemperatur von 140 °C verwendet. Bei Restlösemittelgehalten von 0,50 Gew.%, 0,36 Gew.% und 0,31 Gew.% wurden offenzellige Membranen erzeugt.

Patentansprüche

1. Membran, herstellbar, indem man ein Polymer oder Polymergemisch in die gewünschte Form bringt, bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,5 Gew.% einer das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt.
2. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymer oder Polymergemisch nach der Formgebung bei einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und sodann durch Erhöhung der Temperatur auf oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt.
3. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nach der Formgebung bei einer oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und danach durch Druckverminderung schäumt.
4. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man vor der Formgebung die Schmelze des Polymers oder Polymergemisches mit dem Gas in einem Extrusionswerkzeug belädt und beim Extrudieren durch den hierbei auftretenden Druckabfall schäumt.
5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als das Polymer lösende oder quellende Fluid eine organische Flüssigkeit, vorzugsweise eine solche, die das Polymer löst, verwendet.
6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer beim Schäumen das das Polymer lösende oder quellende Fluid in Form von Restlösemittel oder in der Form von infiltriertem Lösemittel enthält.
7. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Gehalt des das Polymer lösenden oder quellenden Fluids in Abhängigkeit von dem ver-

wendeten Polymer, von dem verwendeten Lösemittel, von dem Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und von der Schäumtemperatur optimiert.

8. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Beladungsgas Kohlendioxid verwendet.
9. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer unter Druck mit dem Beladungsgas sättigt.
10. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schaumstruktur durch Abschrecken nach dem Schäumen stabilisiert.
11. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Schäumtemperatur von 100 bis 200 °C arbeitet.
12. Membran nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als die das Polymer lösende oder quellende organische Flüssigkeit Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlorethan oder 1-Methyl-2-pyrrolidon verwendet.
13. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer ein Polysulfon, Polyethersulfon, Polycarbonat, Cellulose oder eine Cellulosederivat verwendet.
14. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran vorliegt.
15. Verwendung einer nach Anspruch 14 hergestellten Flächen- oder Hohlfasermembran für medizinische Zwecke, insbesondere für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder für die Mikro- oder Ultrafiltration.